

ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

Publication number: JP2261889

Publication date: 1990-10-24

Inventor: EKUSA TAKASHI

Applicant: TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO

Classification:

- International: *H05B33/14; C09K11/06; G09F9/30; H01L51/50;
H05B33/12; H05B33/14; C09K11/06; G09F9/30;
H01L51/50; H05B33/12; (IPC1-7): C09K11/06;
G09F9/30; H05B33/14*

- European:

Application number: JP19890083568 19890331

Priority number(s): JP19890083568 19890331

Report a data error here

Abstract of JP2261889

PURPOSE: To obtain the subject element having high luminous intensity and luminous efficiency and capable of controlling the emission wavelength by providing a luminescent layer comprising a specified thin film of organic dyes between electrodes at least one of which transmits light.

CONSTITUTION: Between two electrodes at least one of which transmits light is provided a luminescent layer which comprises a thin film of organic dyes, made of a dispersion formed by mixing a first organic dye (e.g. anthracene) with a second organic dye having the light absorption edge on the side of wavelength longer than the light absorption edge of the first organic dye (e.g. perylene, tetracene or pentacene) in an amount of 10mol% or less based on the first organic dye.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)
(12)【公報種別】公開特許公報(A)
(11)【公開番号】特開平2 261889
(43)【公開日】平成2年(1990)10月24日
(54)【発明の名称】有機電界発光素子
(51)【国際特許分類第5版】
C09K 11/06
G09F 9/30 360
H05B 33/14
【審査請求】*
【全頁数】7
(21)【出願番号】特願平1-83568
(22)【出願日】平成1年(1989)3月31日
(71)【出願人】
【識別番号】999999999
【氏名又は名称】株式会社東芝
【住所又は居所】*
(72)【発明者】
【氏名】江草俊
【住所又は居所】*

(57)【要約】本公報は電子出願前の出願データであるため要約のデータは記録されません。

【特許請求の範囲】

少なくとも一方が光を透過する2枚の電極間に、有機色素薄膜からなる発光層を設けた有機電界発光素子において、前記発光層が、第1の有機色素に、該第1の有機色素の光吸収端よりも長波長側にその光吸収端を有する第2の有機色素を、該第2の有機色素が10モル%以下の割合となるように分散させた有機色素薄膜からなることを特徴とする有機電界発光素子。

⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報(A) 平2-261889

⑬ Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成2年(1990)10月24日
 C 09 K 11/06 3 6 0 Z 7043-4H
 G 09 F 9/30 6422-5C
 H 05 B 33/14 6649-3K
 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 有機電界発光素子

⑯ 特 願 平1-83568

⑰ 出 願 平1(1989)3月31日

⑱ 発 明 者 江 草 俊 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合
 研究所内

⑲ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

⑳ 代 理 人 弁 理 士 鈴 江 武 彦 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

有機電界発光素子

2. 特許請求の範囲

少なくとも一方が光を透過する2枚の電極間に、有機色素薄膜からなる発光層を設けた有機電界発光素子において、前記発光層が、第1の有機色素に、該第1の有機色素の光吸収端よりも長波長側にその光吸収端を有する第2の有機色素を、該第2の有機色素が10モル%以下の割合となるように分散させた有機色素薄膜からなることを特徴とする有機電界発光素子。

3. 発明の詳細な説明

【発明の目的】

(産業上の利用分野)

本発明は表示素子、照明素子などとして用いられる有機電界発光素子に関する。

(従来の技術)

近年、携帯用TV、コンピュータの需要の増加に伴い、フラットパネルディスプレイを中心と

した薄型軽量の表示素子の開発が急速に進められている。現在、その主流は液晶表示素子であるが、液晶表示素子は大画面化しにくく、視角によってはみずらいなどの欠点がある。

このため、色の鮮やかさ、動画表示の容易さ、暗い場所でも表示可能であるなど、優れた表示機能が期待できる発光型表示素子の開発が要望されている。このような発光型表示素子としては、プラズマディスプレイ、無機系エレクトロルミネッセンス素子、蛍光表示管、発光ダイオードなどが研究されている。これらの素子でフルカラーディスプレイを実現するには、高輝度のRGB発光が要求される。しかし、現状ではいずれの素子も青色を発光させることが困難であり、フルカラーディスプレイは実現されていない。

ところで、有機色素分子のなかにはそのフォトルミネッセンスにおいて青色領域(波長400 nm近傍)に蛍光やリン光を発するものが多い。このことから、2枚の電極の間に有機色素薄膜からなる発光層を設けた構造の有機電界発光素子は、フル

特開平2-261889(2)

カラーの表示素子などを實現できる可能性が高く、大きい期待が寄せられている。しかし、有機電界発光素子では、内臓で認識できないほど輝度の低いことが問題となっていた。

そこで、有機電界発光素子の輝度を向上するために、有機色素を混合した有機色素薄膜又は有機色素薄膜の多層積層構造を素子の基本構造とし、発光性色素に対する電子供与性色素と電子受容性色素とを種々な形態で組合せた構造の有機電界発光素子が提案されている(特開昭81-43884号、特開昭81-44974号、特開昭81-44978号、特開昭81-44981号、特開昭81-44986号など)。

また、プラス極と発光層との間に正孔移動層を設けた構造の有機電界発光素子では、低電圧の直流電源で高輝度の発光が得られることが報告されている(Appl. Phys. Lett., 51, 21(1987)、特開昭81-49450号、特開昭81-204892号、特開昭81-205895号)。

また、九州大学の斎藤省吾らは、プラス極と発光層との間に正孔移動層を設けるとともに、マイ

ナス極と発光層との間に電子移動層を設けた構造の有機電界発光素子では、更に輝度が向上することを報告している(J. J. Appl. Phys., 25, L775(1988)、同、27, L269(1988))。そして、発光層を構成する色素として、例えばアントラセン(B)、コロネン(G)、ペリレン(R)の3種を用いることにより、RGB発光を得ることが出来る。

しかし、斎藤らによると、例えば光励起によって有機色素分子が効率よく発光するのは、気体又は稀薄液のように色素濃度が希薄な場合であり、固体凝集状態では発光が困難であることが多く、このことが有機電界発光素子において発光が制御されにくい一つの原因になっていると述べている。この観点から、斎藤らは、種々の固体状態の有機色素について光励起による発光挙動を検討し、固体凝集状態であっても強く発光する有機色素としてフタロペリノンを見出し、これを発光層に使用した有機電界発光素子では、直流電界を印加することにより強い発光が得られたことを報告してい

る。(J. J. Appl. Phys., 27, L713(1988))。

他方、有機電界発光素子には以下に述べるようなもう1つの問題がある。すなわち、発光層にキャリアが注入されて色素分子が励起され、励起状態の色素分子が二量体化又は多量体化し、このような二量体又は多量体から発光(エキシマ発光又はエキシトン発光と呼ばれる)が生じることである。励起状態の色素分子は二量体又は多量体すると安定となり、その発光波長は、孤立した励起状態の色素分子からの発光波長よりも長波長側へシフトする。このため、有機電界発光素子の発光波長が480 nmのブルー領域に存在するように発光層の材料を設計したつもりでも、実際の発光波長は長波長側のグリーンやレッドになることがある。

(発明が解決しようとする課題)

以上のように、有機電界発光素子では、発光層と電極との間にキャリア移動層を設けることにより、低電圧の直流電源で高輝度の発光が得られる可能性があることが見出されている。しかし、有機色素分子が固体凝集状態である場合には、発

光が生じにくいという問題がある。また、発光が生じたとしても二量体化又は多量体化した励起色素分子からの発光が主であり、発光波長が長波長側へシフトするという問題がある。

本発明はこれらの問題を解決し、発光輝度が高く、しかも発光波長を制御することができる有機電界発光素子を提供することを目的とする。

【発明の構成】

(課題を解決するための手段と作用)

本発明の有機電界発光素子は、少なくとも一方が光を透過する2枚の電極間に、有機色素薄膜からなる発光層を設けた有機電界発光素子において、前記発光層が、第1の有機色素に、該第1の有機色素の光吸収端よりも長波長側にその光吸収端を有する第2の有機色素を、該第2の有機色素が10モル%以下の割合となるように分散させた有機色素薄膜からなることを特徴とするものである。

本発明において、第1の有機色素に要求される特性としては、電極からキャリアとして正孔又は電子が効率よく注入されること、注入されたキャ

特開平2-261889(3)

リアが効率よく色素分子と再結合すること、キャリアの再結合によって色素分子が効率よく励起されること、励起状態からの無輻射失活過程が少ないことが挙げられる。このほか、薄膜形成が容易なこと、構造的及び化学的安定性に優れていることが挙げられる。

本発明において、第2の有機色素の要求される特性としては、励起状態の第1の有機色素から効率よく励起エネルギーを受け取り（エネルギー受容性が高い）、特定波長の発光が効率よく得られることが挙げられる。

ここで、第1の有機色素の励起状態には一重項状態と三重項状態との2つの状態がある。このうち有機電界発光素子で主に発光に寄与するのは、励起一重項からの発光であることが知られている。したがって、第2の有機色素としては、一重項一重項の励起エネルギー移動を起こしやすいものが選択される。その選択の基準になるのは、第1の有機色素の発光発光スペクトルと第2の有機色素の光吸収スペクトルとの間に重なりが存在する

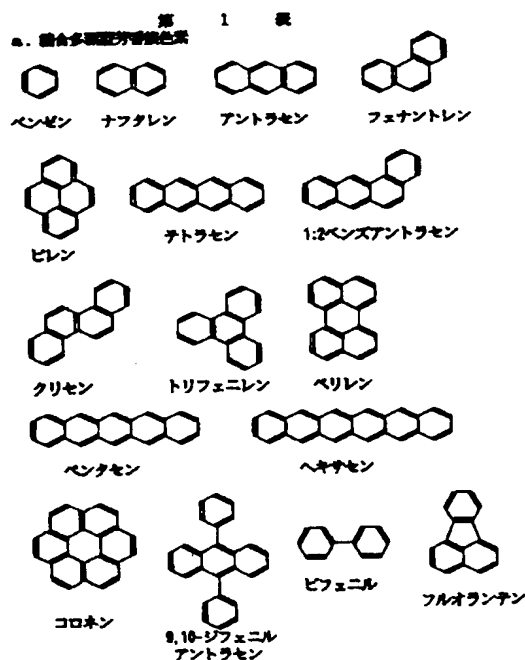
ことである。一般的には、第1の有機色素の光吸収スペクトルの吸収端波長より、第2の有機色素の光吸収スペクトルの吸収端波長が長波長側にあればよい。

また、有機電界発光素子については、常温ではもう1つの励起状態である三重項状態からの発光であるリン光の寄与は認められていない。これは第1の有機色素として適当な有機色素の多くは、常温ではリン光を示さないからである（ただし、これらの色素でも低温ではリン光を示す）。したがって、第1の有機色素の励起三重項状態から励起エネルギーを受け取って励起状態となり、かつ常温で蛍光又はリン光を発光する性質のある第2の有機色素を選択することができる。

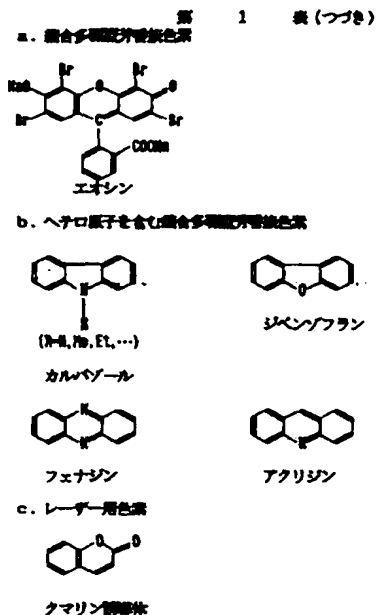
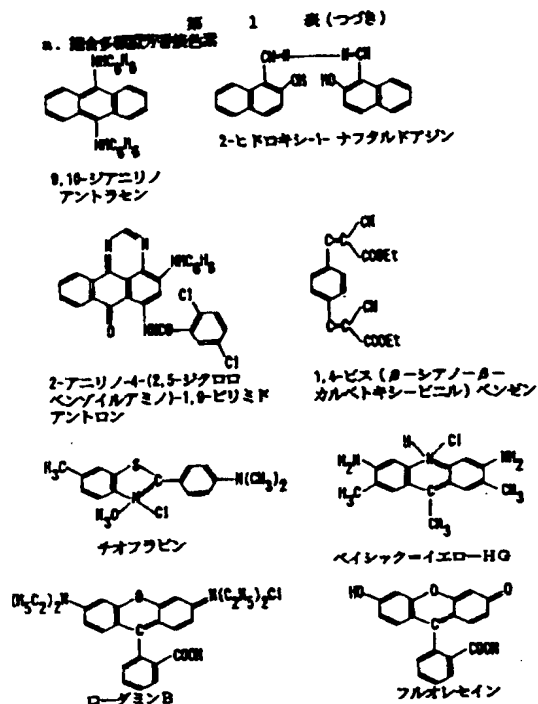
本発明において、第1の有機色素中に分散される第2の有機色素は1種に限らず、2種以上でもよい。例えば、第1の有機色素中に第2の有機色素として、第1の有機色素の励起一重項状態から励起エネルギーを受け取る有機色素と、第1の有機色素の励起三重項状態から励起エネルギーを受

け取る有機色素とを分散させることにより、効率よく発光させることが可能となる。また、第1の有機色素中に第2の有機色素として複数の色素を分散させることにより、多波長の発光特性が得られ、RGB強度を調節することにより高効率で白色発光が得られる。

前述したような第1および第2の有機色素としては、第1表に示すように、(a) C、H元素のみからなる縮合多環型芳香族色素、(b) C、H元素以外に、その骨格にO、N、Sなどのヘテロ原子を含む縮合多環型芳香族色素、(c) 色素レーザー用に関連された蛍光性色素などが挙げられる。



特開平2-261889(4)



本発明において、第2の有機色素は、第1の有機色素中に10モル%以下の割合で分散される。

本発明の有機電界発光素子は、発光層以外の部分はどのような構造であってもよい。例えば、プラス極と発光層との間に正孔移動層を設けた構造でもよいし、更にマイナス極と発光層との間に電子移動層を設けた構造でもよい。

以下、本発明の有機電界発光素子について更に詳細に説明する。

有機電界発光素子の発光機構は2段階に分けることができる。第1段階は電極に電圧を印加することによって発光層にキャリアが注入され、このキャリアが再結合して発光性色素が励起状態になる段階である。第2段階は励起状態の発光性色素が基底状態に戻る段階である。第2段階には、発光過程と非発光過程とがある。このうち、励起一重項状態からの発光過程は 10^8 秒⁻¹のオーダーであり、蛍光と呼ばれる。また、励起三重項状態からの発光過程は $10^1 \sim 10^2$ 秒⁻¹のオーダーであり、リン光と呼ばれる。非発光過程は分子の熱運動な

どによるもので、常温では一重項、三重項とも $10^7 \sim 10^8$ 秒⁻¹のオーダーである。このため、常温では蛍光はよく観察されるが、リン光は観察されないのが普通である。

ところで、固体結晶のように有機色素が凝集した状態では、励起した有機色素は励起子(エキシトン)となり、その励起状態の寿命中にある範囲でエネルギー移動できると考えられている。そのエネルギー移動できる範囲は、一般に $10^3 \sim 10^4$ 個分子である。この範囲に不純物や格子欠陥による非発光サイトが存在すると、励起状態の有機色素分子がトラップされて非発光失活してしまう。斎藤らが報告しているように、ガスや溶液のように色素濃度が希薄な状態では蛍光が観察される色素でも、固体凝集状態では蛍光が観察されなくなるのはこのためである。

また、固体凝集状態では励起状態にある分子が隣接した分子と多量体化(一般には二量体(エキサイマー)化)してエネルギー的に安定状態になることが知られている。これはエネルギー移動が

特開平2-261889(5)

からんだ一種の発光性トラップである。前述したように、励起状態の色素分子は二量体又は多量体すると安定となり、その発光波長は、孤立した励起状態の色素分子からの発光波長よりも長波長側へシフトする。

以上をまとめると、①常温では励起三重項状態からの発光過程（リン光）が生じにくいため、理論発光効率が低下する。②励起エネルギー移動が生じる過程で $10^3 \sim 10^4$ 個分子に1個の割合でも非発光サイトが存在すると、発光が観測されない。③励起状態にある分子が多量体化して安定になると、発光波長が長波長側へシフトする。これらが原因となって、有機電界発光素子の実現を困難にしていた。

これに対して、本発明では、第1の有機色素中に第2の有機色素を分散させることにより、これらの問題を解消して発光効率を向上することができる。

すなわち、①については、常温でもリン光が観測される有機色素があり、これを第2の有機色素

として用いることにより、第1の有機色素の励起三重項状態のエネルギーを効率よく利用することができる。このような有機色素としては、カルボニル基を有するもの、水素が重水素に置換されているもの、ハロゲンなどの重元素を含むものなどがある。これらの置換基はいずれもリン光発光速度を遅め、非発光速度を低下させる作用を有する。ただし、このような有機色素を高濃度に添加すると、励起一重項の失活を招くので適切ではない。

②については、非発光サイトより高濃度で第2の有機色素を分散させることにより、励起状態、特に励起一重項状態の第1の有機色素からのエネルギーが非発光サイトへ移動するのを防止し、第2の有機色素へのエネルギー移動により効率よく発光させることができる。

③についても同様であり、励起状態の第1の有機色素が多量体化して安定になる前に、第2の有機色素へのエネルギー移動により効率よく発光させることができる。

ただし、第2の有機色素の割合が大きくなると、

第2の有機色素自体に②、③の問題が生じるので、これを適当な濃度に加え、第2の有機色素を孤立状態にする必要がある。

本発明において、第1の有機色素(A)に対する第2の有機色素(B)の割合を10モル%以下、つまり $B/(A+B) \leq 0.1$ としたのは次のような理由による。すなわち、第1の有機色素中に第2の有機色素を分散させ、前述したように励起状態の第1の有機色素からエネルギーを受け取って第2の有機色素が励起するようにすれば、孤立した励起状態の第2の有機色素からの発光が得られると考えられる。本発明者らの実験によれば、第1の有機色素に対する第2の有機色素の割合が10モル%を超えると、励起した第2の有機色素が二量体化又は多量体化する確率が大きくなり、この場合発光波長は孤立した第2の有機色素からの発光よりも長波長側へシフトする。第1の有機色素に対する第2の有機色素の割合は、0.1～1モル%の範囲であることがより望ましい。

このような本発明の有機電界発光素子は、発光

効率が高く、しかも孤立した励起状態の第2の有機色素からの発光波長特性が得られ、素子の発光色に関する設計が容易となる。

(実施例)

以下、本発明の実施例を説明する。

第1図に本発明に係る有機電界発光素子の構成図を示す。第1図において、ガラス基板1上にはITO電極2、正孔移動層(TPD)3、第1の有機色素としてアントラセン及び第2の有機色素としてペリレン、テトラセン、又はペンタセンからなる発光層4、電子移動層(PV)5、及びA2電極6が順次形成されている。また、ITO電極2とA2電極6との間には直流電源7が接続される。

ITO電極2はスパッタ法により形成された。正孔移動層3、発光層4、電子移動層5は、有機化合物を真空昇華することにより形成され、それぞれの膜厚は0.5～1μmである。A2電極6は真空蒸着法により形成された。

このうち、発光層4は以下のようにして形成さ

特開平2-261889(6)

れた。まず、昇華精製したアントラセン結晶に対して、第2の有機色素（ペリレン、テトラセン、又はペンタセン）を0.01～1モル%の割合で配合し、アルゴンガスを流しながら、石英容器中で融点まで加熱し攪拌しながら融解した。結晶どうしが完全に混合されると、比較的速やかに冷却して固体になる。これを原料として昇華することにより発光層4を製膜した。なお、製膜された発光層中の第2の有機色素の含有量は、予め所定の組成の原料を用い、石英基板上に発光層成分だけを単独で製膜し、その吸収スペクトルを測定することにより調べておいた。

第1図の構成で、ITO電極2をプラス極、Al電極6をマイナス極として直流電圧を印加し、電流値を測定するとともに、ガラス基板1側で発光スペクトル及びその強度を測定した。

その結果、直流電圧10Vで5mA/cm²の電流が流れ、最大輝度3000cd/m²が得られた。また、発光スペクトルはそれぞれペリレン、テトラセン、又はペンタセンの孤立した励起一重項から

の発光が主であった（第2図）。また、発光層としてアントラセン中にペリレンを分散させたものを用いた素子について、ペリレンの添加量と発光強度との関係を第3図に示す。第3図から、ペリレンの添加量は0.1～1モル%の範囲が最適であることがわかる。

比較のために、発光層がアントラセンのみからなる素子、及びペリレンのみからなる素子をそれぞれ作製し、前記と同様の測定を行った。

その結果、直流電圧10Vのとき、輝度はわずかに100cd/m²であった。また、発光スペクトルについては、アントラセン発光層を有する素子では青色発光を示したが、ペリレン発光層を有する素子では青色発光は得られず、励起状態二重項からの紅色発光となった。

【発明の効果】

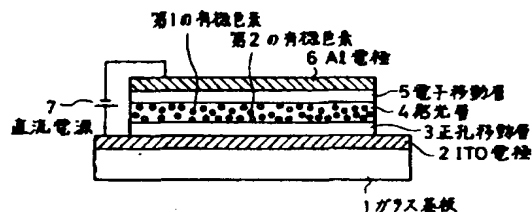
以上詳述したように本発明の有機電界発光素子は、発光層として第1の有機色素に第2の有機色素を10モル%以下の割合となるように分散させたものを用いているので、発光効率が高く、しか

も孤立した励起状態の第2の有機色素からの発光波長特性が得られ、素子の発光色に関する設計が容易となる。

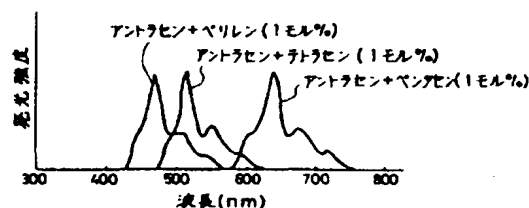
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例における有機電界発光素子の構成図、第2図は本発明の実施例における有機電界発光素子の吸収スペクトルを示す図、第3図は本発明の実施例における有機電界発光素子のアントラセン中のペリレンの添加量と発光強度との関係を示す図、第4図は比較例の有機電界発光素子の吸収スペクトルを示す図である。

1…ガラス基板、2…ITO電極、3…正孔移動層、4…発光層、5…電子移動層、6…Al電極、7…直流電源。



第1図



第2図

特開平2-261889(7)

手続補正書

平成元年 10月12日

特許庁長官 吉田文雄 殿

1. 事件の表示

特願平1-83568号

2. 発明の名称

有機電界発光素子

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(507) 株式会社 東芝

4. 代理人

東京都千代田区横が岡3丁目7番2号

〒100 電話 03(502)3181(大代表)

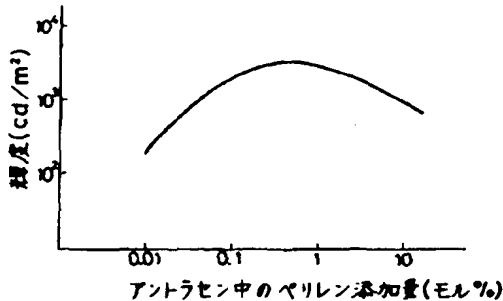
(5047) 弁護士 錦江 寛 彦

5. 自発補正

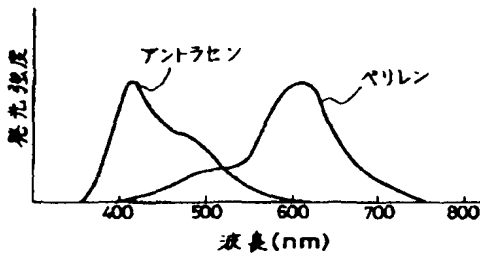
6. 補正の対象

明細書

審査



第3図



第4図

7. 補正の内容

(1) 明細書第5頁第8行に「多量体」とあるを、「多量体化」と訂正する。

(2) 明細書第15頁第2行に「多量体」とあるを、「多量体化」と訂正する。

(3) 明細書第15頁第6行の「①」から第8行の「低下する。」までの文を削除する。

(4) 明細書第15頁第8行に「②」とあるを、「①」と訂正する。

(5) 明細書第15頁第11行に「③」とあるを、「②」と訂正する。

(6) 明細書第15頁第19行の「すなわち、」から第16頁第9行の「適切ではない。」までの文を削除する。

(7) 明細書第16頁第10行に「②」とあるを、「①」と訂正する。

(8) 明細書第16頁第16行に「③」とあるを、「②」と訂正する。

(9) 明細書第17頁第1行に「②、③」とあるを、「①、②」と訂正する。

(10) 明細書第18頁第14行の後に下記の文を加入する。

記

正孔移動層を構成するTPD、電子移動層を構成するPVはそれぞれ下記の構造式で表わされる。

